

Practitioner's Docket No.: 791_130

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Li YANG and Toshihiro YOSHIDA

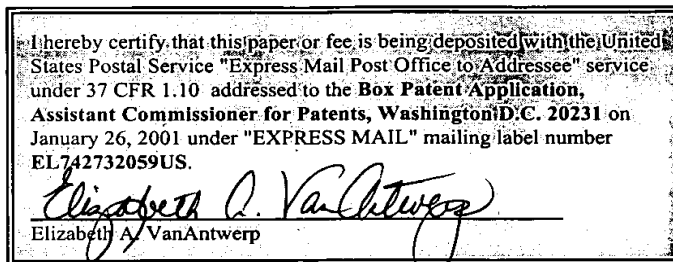
Filed: Concurrently Herewith

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

EL-9
4/9/01
#2



Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231



CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Application 2000-032362 filed February 9, 2000.

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed herewith.

Respectfully submitted,

Stephen P. Burr
Reg. No. 32,970

January 26, 2001
Date

SPB/eav

BURR & BROWN
P.O. Box 7068
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 025191
Telephone: (315) 233-8300
Facsimile: (315) 233-8320

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-032362

出 願 人

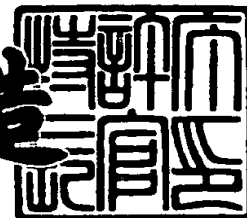
Applicant (s):

日本碍子株式会社

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101265

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03133

【提出日】 平成12年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 楊 立

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 吉田 俊広

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板をセパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

該正極板と該負極板の両極板から放出される水 (H_2O) の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、

該両極板を 25～200℃まで加熱した際には 5000 ppm 以下であり、及び／又は、200～300℃まで加熱した際に 1500 ppm 以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記リチウム化合物が六フッ化リン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムが用いられていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 負極活物質として、高黒鉛化炭素繊維が用いられていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 電池容量が 2 Ah 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極板と負極板の両極板から放出され、電池内に充填された状態において非水電解液中に存在することとなる水分による電池特性の低下を抑制したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パー

ソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして、また、電力業界においては夜間電力の保存による電力の有効利用手段として、それぞれ期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急務とされている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のような水系非水電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン (Li^+) 電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 非水電解液の原料となる有機溶媒には、製造段階からコンタミとして微量であるが水分が混在していることが常である。また、電池を構成する各種の材料や部品、例えば、電極活物質粉末や集電基板（金属箔）、金属端子、電池ケース等は、一般的には通常の大気雰囲気において保存されるため、それら材料や部品の表面に吸着していた水分が、電池を作成し終えた時点で、非水電解液に入り込むことがあり得る。

【0005】 このような水分が非水電解液中に存在していると、水分により電解質が分解し、酸性物質やガス等が発生する危険性が高くなり、結果的に充放電サイクル特性（充放電の繰り返しによる電池容量変化特性を指す。以下、「サイクル特性」という。）が劣化し、電池寿命が短くなる問題が生ずる。

【0006】 非水電解液中に水分が入り込む原因の一つに電池内に充填された後に電極板より放出される水分がある。厳重な環境の下、電極板は製造されるが、集電基板に電極活物質を塗工してなる電極板を捲回若しくは積層して形成される容量の大きい電池においては、電極活物質等に吸着されている水分は、通常の

乾燥工程程度で完全に除去できるものではない。

【0007】 例えば、後述するように、電極活物質は有機バインダを用いて集電基板上に塗工され、テープ状等の所定形状に成形されるが、この成形の際に、電極活物質は有機溶剤や水を用いてスラリー状やペースト状とした上で用いられる。ここで、スラリー等を作製する際に、乾燥が不十分な電極活物質原料を用いたり、スラリー等の作製に使用した有機溶媒の水分濃度が管理されておらず、その結果、作製したスラリー等の水分管理が不徹底であったりした場合には、水分が電極活物質に吸着されている可能性は極めて高くなる。

【0008】 また、スラリー等を成形する際の雰囲気や乾燥条件、成形後の保管条件が適切なものとされていない場合にも、外部から水分が電極活物質に吸着する恐れがある。このような電極活物質に吸着している微量水分は、電池の組立段階での乾燥処理で完全に除去することは困難である。

【0009】 こうして電極板、特に電極活物質及び結着剤に吸着した水分は、電池を組立てた後に非水電解液へ移動し、非水電解液中に最初から含まれる水分と同様に電池特性劣化の原因となる。つまり、電極板等に含まれていたことによって非水電解液中に存在することとなる水分が電池特性に与える影響は大きく、電池に充填する非水電解液の水分管理のみでは、良好な電池特性を得ることは困難である。即ち、電池を充填する電極体の水分濃度を管理することが必要であると考えられる。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述した従来技術の問題点に鑑み、鋭意検討を行った結果、正極板と負極板の両極板を電池内に充填した後、該両極板から放出され、結果的に非水電解液中に存在することとなる水分が所定値以下である場合に良好な充放電効率、サイクル特性等が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0011】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、該正極板と該負極板の両極板から放出される水 (H_2O) の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、該両極

板を25～200℃まで加熱した際には5000ppm以下であり、及び／又は、200～300℃まで加熱した際に1500ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0012】 このような本発明のリチウム二次電池に好適に用いられるリチウム化合物は六フッ化リン酸リチウムである。また、使用される電極活物質には特に制限はないが、正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを用いると、電池の内部抵抗を小さく抑えることができる。また、負極活物質としては、高黒鉛化炭素繊維が好適に用いられる。なお、本発明は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用される。また、本発明のリチウム二次電池は、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0013】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン(Li^+)を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、最初に電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0014】 リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の1つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したものでセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0015】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図1の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0016】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図2に示すように、積層型

電極体 7 は、所定形状の正極板 8 と負極板 9 とをセパレータ 10 を挟み交互に積層したもので、1 枚の電極板 8・9 に少なくとも 1 本の電極リード 11・12 を取り付ける。電極板 8・9 の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体 1 における電極板 2・3 等と同様である。

【0017】 次に、捲回型電極体 1 を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板 2 は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）やコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0018】 ここで、特に、立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム（以下、「 LiMn_2O_4 スピネル」と記す。）を用いると、他の電極活物質を用いた場合と比較して、電極体の電極体の抵抗を小さくすることができ、好ましい。

【0019】 なお、 LiMn_2O_4 スピネルは、このような化学量論組成のものに限定されるものではなく、Mnの一部を 1 以上の他の元素で置換した、一般式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （Mは置換元素、Xは置換量を表す。）で表されるスピネルも好適に用いられる。置換元素Mとしては、以下、元素記号で列記するが、Li, Fe, Mn, Ni, Mg, Zn, B, Al, Co, Cr, Si, Ti, Sn, P, V, Sb, Nb, Ta, Mo, Wが挙げられる。

【0020】 ここで、置換元素Mにあつては、理論上、Liは+1価、Fe, Mn, Ni, Mg, Znは+2価、B, Al, Co, Crは+3価、Si, Ti, Snは+4価、P, V, Sb, Nb, Taは+5価、Mo, Wは+6価のイオンとなり、 LiMn_2O_4 中に固溶する元素であるが、Co, Snについては+2価の場合、Fe, Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。

【0021】 従って、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があります、また、酸素の量については、必ずしも化学量論組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0022】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要なに応じてプレス処理等が施される。

【0023】 負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0024】 セパレータ4としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0025】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けたら、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0026】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0027】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0028】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）といったリチウムハロゲン化物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0029】 上述した種々の部材を用いた電池の組立工程においては、電極体や電解液及び各部品等は製造各段階において厳重な水分管理がなされている。

しかしながら、電極板の製造工程においては電極活物質スラリーの製造条件や、電極板の製造環境を考えると、電極活物質や溶剤及び結着剤が水分を吸着している可能性は極めて高く、微量水分の混入は避けられないのが現実である。

【0030】 このようにして作製された電池においては、非水電解液中に電極板から放出される水分が存在することになるが、その正確な量及び水分が電池特性に与える影響については明らかではなかった。そこで、本発明者らは、電極板に存在し、電解液中に含まれることとなる水分量を正確に把握し、その水分量と電池の特性劣化との関係について知見を得、本発明に到達した。

【0031】 そこで本発明においては、正極板と負極板の両極板から放出される水の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、両極板を25～200℃まで加熱した際には5000ppm以下とする。実施例において後述するように、両極板を25～200℃まで加熱した際に水分濃度が5000ppm以下の場

合に、初回充放電効率が良好に保たれることが確認できた。本温度帯で放出される水分は、電極板を電池内に挿入して電解液を充填した段階で電極板から放出されたものであり、初回の充放電効率に影響を与えたものと考えられる。この水分は、活物質材料表面にSEI層を形成させることとなる。25～200℃まで加熱した際に両極板から放出される水分濃度を5000ppm以下に抑える方法としては、①低湿度(<30% R. H.) 環境下でのスラリー調整、②塗工体乾燥温度の最適化(>150℃)、③低湿度(<30% R. H.) 環境下での巻回体作製等が挙げられる。

【0032】 また、本発明においては、正極板と負極板の両極板から放出される水の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、両極板を200～300℃まで加熱した際には1500ppm以下とする。この場合には、自己放電効率及びサイクル特性が良好に保たれることが確認できた。本温度帯で放出される水分は、充放電を繰り返す中で電気的作用により水分が活性化し電極板から放出されたものであり、中長期的な自己放電及びサイクル劣化に影響を与えたものと考えられる。また、両極板を200～300℃まで加熱した際に水分濃度を1500ppm以下に抑える方法としては、上記と同様に、①低湿度(<30% R. H.) 環境下でのスラリー調製、②塗工体乾燥温度の最適化(>150℃)、③低湿度(<30% R. H.) 環境下での巻回体作製等が挙げられる。

【0033】 本発明においては、上記2条件を満たす、正極板と負極板の両極板から放出される水の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、25～200℃まで加熱した際には5000ppm以下であり、200～300℃まで加熱した際に1500ppm以下とする電極板による試験も行った。この場合には、初回充放電効率、自己放電効率及びサイクル特性ともに優れた電池特性を発揮することが確認できた。

【0034】 以上のことから、電極板の温度を上昇させることは、電極板からの水分の放出の継時的変化を観察していることとなり、電池特性の継時的変化に対応させて考えることができる。即ち、電極板を25～200℃、200～300℃と加熱し、温度を上昇させることは、電池を作製して直後から中期、長期の電池特性劣化の原因と考えることができる。

【0035】 よって、各温度帯における水分濃度を上記規定値以下とする電極板を作製すれば、電池作製直後から長期期間において優れた電池特性を発揮する電池を作製できることとなるし、また、初回充放電効率、自己放電効率及びサイクル特性のそれぞれの特性のみ必要である場合、例えば、電池の使用期間が比較的短く、長期的サイクル特性を必要としない場合は、25～200℃における規定水分濃度を満たす電極板であればよく、200～300℃の水分濃度を考慮し作製した電極板でなくともよい。つまり、それぞれの特性のみ必要な電池であれば、その特性に応じて電極板を作製すればよい。

【0036】 ところで、正極板と負極板の両極板から放出される水分の濃度の測定には、カールフィッシャー法が好適に用いられる。測定の際には、図3に示すように、測定に供する両電極板を試料投入口16から電気炉15に投入し、不活性ガス気流中、加熱管17によって電極板の温度を上昇させ、吹込管21から測定部20に放出された水分を送ることにより測定を行った。

【0037】 なお、カールフィッシャー法は、容量分析法による水分の定量用試薬であり、非水電解液をメタノールに溶解若しくは分散させて得られる試料溶液に、ヨウ素、二酸化硫黄、ピリジンを、通常、モル比で1：3：10の割合にメタノールに溶解した赤褐色のカールフィッシャー試薬を滴定するものであり、比色滴定や電位差滴定或いは電流滴定といった方法により、反応溶液の色の変化を観察しながら行うことができる。

【0038】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて、より具体的に説明する。

(実施例1～5)

実施例1～5の電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4質量%ほど添加したものに、更に溶剤、結着剤を加えて作成した正極材料スラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100 μm の厚みとなるように塗工して作成した正極板と、これと同様の方法を用いて、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ10 μm の銅箔の両面にそれぞれ約80 μm の厚みとなるように塗工して作成した負極板とを用いて捲回型電極体を作成し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作

成した。

【0039】 上記実施例において初回充放電効率、自己放電効率、サイクル特性を評価した結果を表1に示す。ここで、実施例1～5の電極板は、上記の方法により、各電極板から放出される水分濃度に差が生ずるように調整した種々の電極板構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。なお、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての LiPF_6 を1m o l / l の濃度となるように溶解した溶液を用いた。

【0040】

【表 1】

		H ₂ O 濃度 (ppm)		初回充放電効率 (%)	自己放電効率 (%/日)	放電容量維持率 (%)
		25-200℃	200-300℃			
実施例 1	正極 負極	5 5 6 2 0	2 9 8 6 5 2	7 2	1. 5	8 2
実施例 2	正極 負極	1 2 8 0 6 2 0 0	3 3 4 4 3 0	7 0	1. 1	8 4
実施例 3	正極 負極	2 1 1 7 2 0 0	1 7 1 9 8 0 0	8 2	1 4	4 8
実施例 4	正極 負極	1 6 5 0 1 3 8	4 9 0 1 8 7 0	8 1	1 2	5 1
実施例 5	正極 負極	1 4 0 0 1 2 9	2 0 9 3 7 8	8 4	1. 3	8 3

【0 0 4 1】 電池の充電及び放電は、表 2 に示されるように、九つのステップにて行った。0. 5 C とは、放電レートであり電流 1 A にて充放電を行ったことを表す。CH は充電過程を表し、DCH は放電過程を表す。(1) から (9) ま

での各ステップをステップ A から I とした。ここで、初回充放電効率 (%) は、 $B/A \times 100$ の式で計算し、自己放電効率 (%) は、 $(1 - 2G / (D + 1)) / 3$ の式により計算した。

【0042】

【表 2】

充放電ステップ	内容容量
(1) A	0.5C CH
(2) B	0.5C DCH
(3) C	0.5C CH
(4) D	0.5C DCH
(5) E	0.5C CH
(6) F	3 日間放置
(7) G	0.5C DCH
(8) H	0.5C CH
(9) I	0.5C DCH

【0043】 また、サイクル試験は、図 4 に示される充放電サイクルを 1 サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。評価は、この充放電を 2000 回繰り返した時の放電容量維持率として行っている。1 サイクルは放電深度 50% の充電状態の電池を 10C (放電レート) 相当の電流 100A にて 9 秒間放電した後 18 秒間休止し、その後 70A で 6 秒間充電後、続いて 18A で 27 秒間充電し、再び 50% の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の 2 回目 (18A) の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0.2C の電流強さで充電停止電圧 4.1V、放電停止電圧 2.5V とした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

【0044】

(評価)

表 1 から分かるように、正極板と負極板の両極板から放出される水の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、両極板を 25～200℃まで加熱した際

に 5 0 0 0 p p m 以下とした場合には、初回充放電効率が良好に保たれることが分かった。また、両極板を 2 0 0 ~ 3 0 0 ℃ まで加熱した際に 1 5 0 0 p p m 以下とした場合には、自己放電効率及びサイクル特性が良好に保たれることが分かった。そして、上記 2 条件を満たす電極板の場合には、初回充放電効率、自己放電効率及びサイクル特性ともに優れた電池特性が発揮されることが分かった。

【0 0 4 5】 以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問わずに用いることが可能なものであり、製造工程での水分管理が容易ではない電池容量の大きな電池に好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体 1 ・ 7 が用いられる電池容量が 2 A h 以上のものに好適に採用される。

【0 0 4 6】 また、本発明に係る電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもない。本発明を用いたリチウム二次電池は、低内部抵抗と優れた充放電効率、サイクル特性等が要求される電気自動車またはハイブリッド電気自動車のモータ駆動用バッテリーとして、特に好適に用いられる。

【0 0 4 7】

【発明の効果】 本発明によれば、正極板と負極板の両極板から放出され、電池内に充填された状態において非水電解液中に存在することとなる水分の積算濃度が規制される。これにより、本発明は、初回充放電効率、自己放電効率、サイクル特性が向上し、電池の超寿命化が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 2】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 3】 電極板から放出される水分濃度を測定する装置の説明図である。

【図 4】 サイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

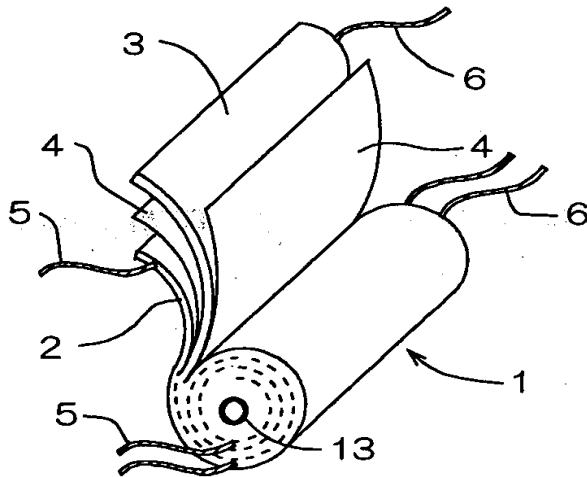
【符号の説明】

1 … 捲回型電極体、 2 … 正極板、 3 … 負極板、 4 … セパレータ、 5 … 電極リード、 6 … 電極リード、 7 … 積層型電極体、 8 … 正極板、 9 … 負極板、 1 0 … セパレータ、 1 1 … 電極リード、 1 2 … 電極リード、 1 3 … 巻芯、 1 4 … カールフィッシャー水分測定装置、 1 5 … 電気炉、 1 6 … 試料投入口、 1 7 … 加熱管、 1 8 …

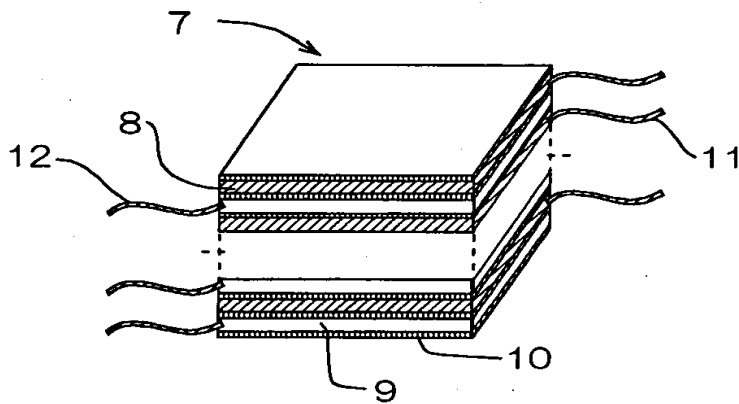
押出棒、19…コントロールボックス、20…水分測定部、21…吹込管、22…乾燥管。

【書類名】 図面

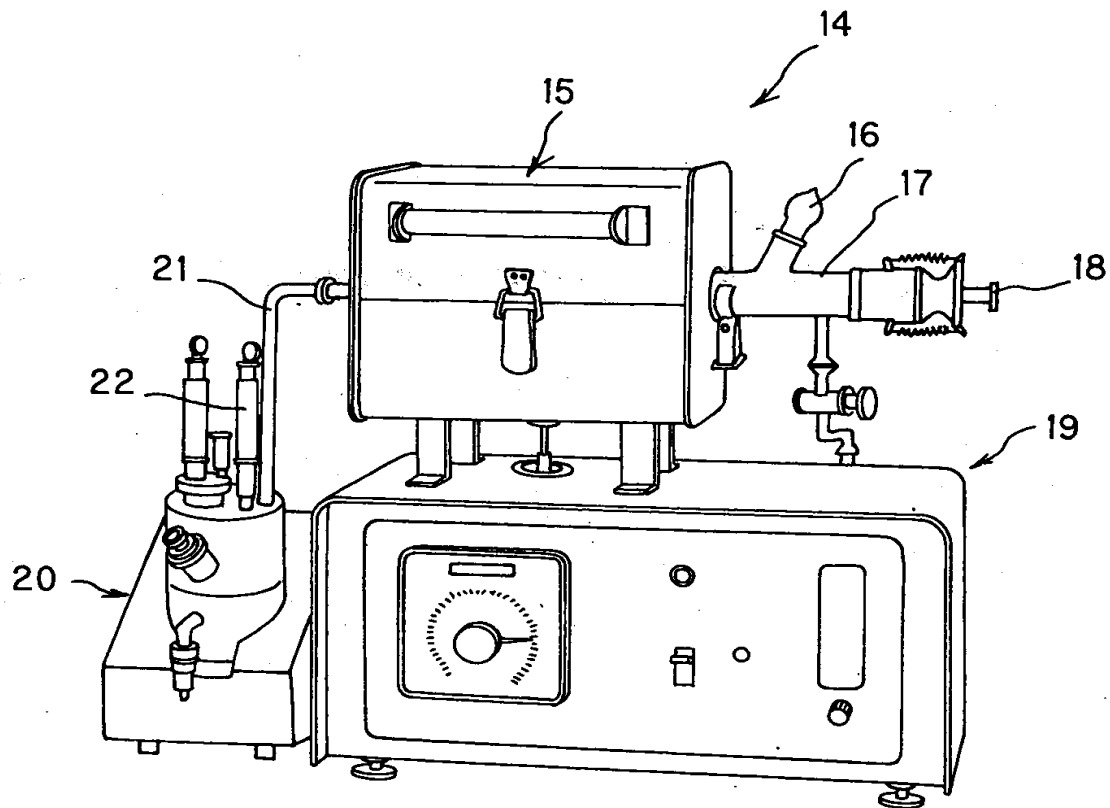
【図 1】



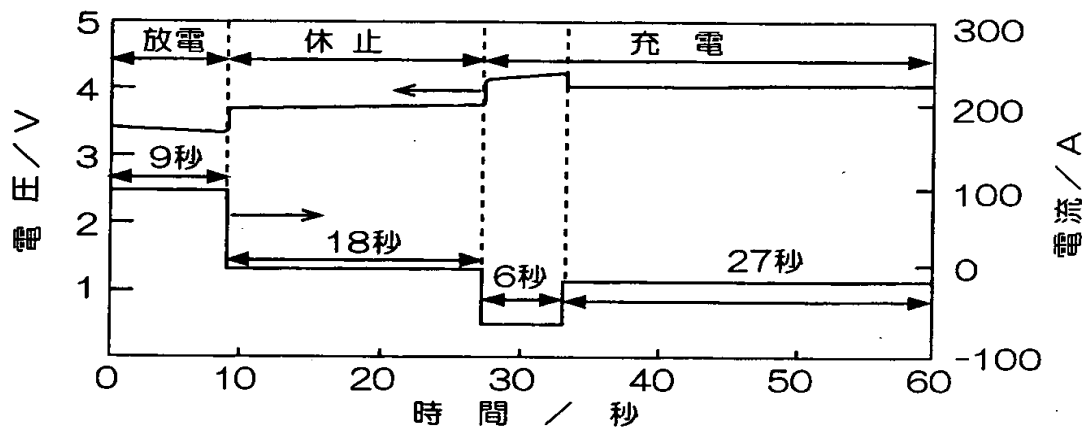
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極板と負極板の両極板から放出され、電池内に充填された状態において非水電解液中に存在することとなる水分による電池特性劣化を抑制し、充放電効率、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 をセパレータ 4 を介して捲回若しくは積層してなる電極体 1 を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。正極板と負極板の両極板から放出される水 (H_2O) の積算濃度が、集電体を除く電極体の重量に対し、両極板を 25～200℃まで加熱した際には 5000 ppm 以下であり、及び／又は、200～300℃まで加熱した際に 1500 ppm 以下とした。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名 日本碍子株式会社